

ЛЕКЦИЯ №3



УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ



Ключевые вопросы:

- **1. Вода как универсальный биологический растворитель.**
- **2. Коллигативные свойства растворов (определение, виды).**
- 2.1. Диффузия. Осмос. Осмотическое давление.
- 2.2. Гипо–, гипер– и изотонические растворы, их значение для медицины.
- 2.3. Закон Вант-Гоффа (формулировка), уравнение для неэлектролитов и электролитов.
- 2.4. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа, его связь со степенью диссоциации.
- 2.5. Осмолярная и осмоляльная концентрация в практической медицине.
- 2.6. Биологическое значение осмоса: изоосмия, гемолиз, плазмолиз, тургор, онкотическое и осмотическое давление крови.
- 2.7. Закон Рауля и его следствия: понижение и повышение температуры (криометрия и эбулиометрия).

Вода как растворитель (водные растворы)

Раствор – гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов (**отдельные атомы, молекулы, и ионы**) и продуктов их взаимодействия.

Компоненты раствора

- растворитель
- растворенные вещества
- продукты их взаимодействия

Растворитель- компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора.

При одинаковых агрегатных состояниях компонентов **растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.**

Растворенное вещество- компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объеме растворителя.

Типы растворов

- твердые, **жидкие** и газовые смеси;
- водные и неводные;
- разбавленные, концентрированные;
- электролитов, неэлектролитов;
- низкомолекулярных соединений, высокомолекулярных соединений.

Жидкие водные растворы

←

Растворы
низкомолекулярных
соединений, $M < 5000$ г/моль

→

Растворы
высокомолекулярных
соединений, $M < 5000$ г/моль

- ❑ **Истинные растворы** – системы, в которых уровень дисперсности (раздробленности) растворенного вещества – молекулярный или ионный (10^{-10} – 10^{-9} м).
- ❑ **Идеальный раствор** – гипотетический раствор, в котором не существует взаимодействия между частицами компонентов.

Пример : Вода – это растворитель, если растворить твердое вещество (глюкозу) или газ (CO_2).

А если спирт и вода?

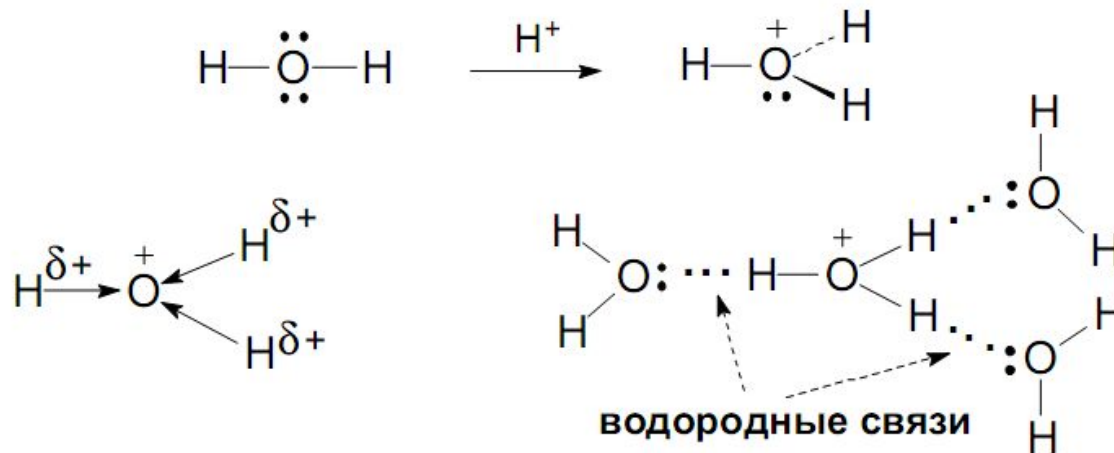
- если 3 % раствор спирта, то растворитель **вода**,
- если 90 % раствор спирта, то растворитель **спирт**,
- если 50 % раствор спирта, то есть право выбора растворителя.

Итог: самым распространенным растворителем на Земле является вода.

Процессы, происходящие при растворении

- разрушение кристаллической решетки вещества;
- *диссоциация и сольватация (гидратация)*;
- выделение или поглощение теплоты;
- образование водородных связей.

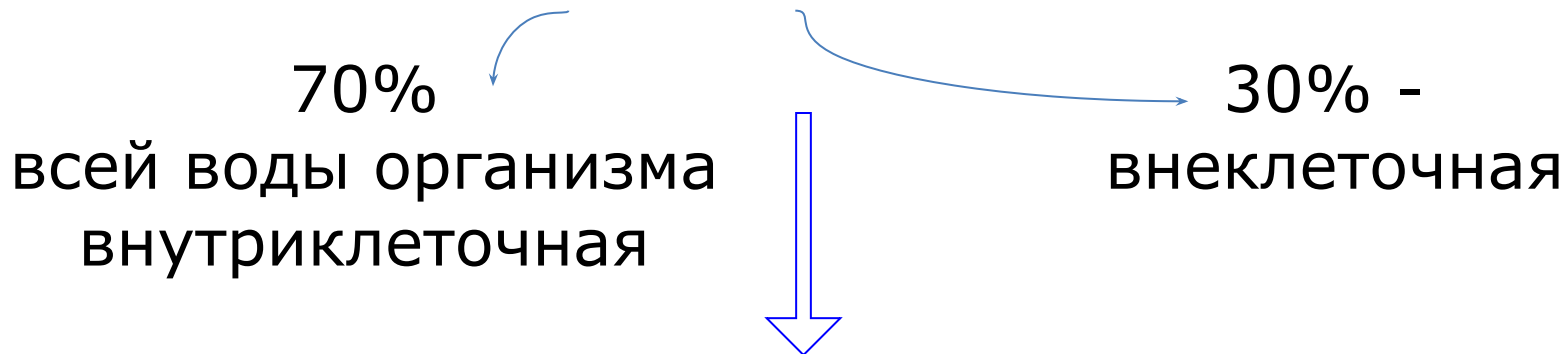
Ион гидроксония



Значение растворов в процессах жизнедеятельности

Содержание и распределение воды в организме человека

- ~ 60 % от общей массы тела человека составляет вода. У новорожденного -75%. Эмаль зубов содержит -10 %.
- На 70 кг приходится 45 л воды.



!!!Их состав сильно отличается:

<i>Вещество</i>	<i>Внутриклеточная жидкость</i>	<i>Внеклеточная жидкость</i>
Na⁺	10 ммоль/л	140 ммоль/л
K⁺	140 ммоль /л	4 ммоль /л
Ca²⁺	0,1 ммоль /л	2,5 ммоль /л
Mg²⁺	30 ммоль /л	1,5 ммоль /л
Cl⁻	4 ммоль /л	100 ммоль /л
HCO₃⁻	10 ммоль /л	27 ммоль /л
PO₄³⁻	60 ммоль /л	2 ммоль /л
Глюкоза	0 ÷ 1 ммоль /л	5,5 ммоль /л
Белок	16 г /дл	2 г /дл

Внеклеточная жидкость (30%)

Внутрисосудистая
(7%), т.е. воды
плазмы крови

Межклеточная
тканевая (23 %) или
интерстициальная

!!!Их состав почти одинаков, разница
лишь в содержании белков
(больше белка во внутрисосудистой жидкости)

- Вся вода организма обновляется примерно через месяц, а внеклеточное водное пространство за неделю.
- В условиях патологии возникает третье водное пространство (плевральное, брюшное и др.).

Факторы регуляции:

- осмотическое,
- онкотическое,
- гидростатическое давления, проницаемость и транспорт через гистогематические барьеры,
- нейроэндокринная регуляция деятельности органов
- выделения, питьевое поведение и жажда.

Регуляция водного баланса поддерживает постоянство общего объема жидкости в организме между водными пространствами и секретами организма

В биохимических процессах вода выступает как :

1. Растворитель
2. Реагент
3. Продукт реакции



1. Вода- универсальный растворитель

Существование межмолекулярных водородных связей определяет аномальные физические свойства воды:

- Высокая теплоемкость -...75,3 Дж/моль·К
- Высокая температура кипения
- Большая теплота испарения (...40,8 кДж/моль
- Высокое поверхностное натяжение
- Низкая вязкость
- Более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом (...)
- Высокая диэлектрическая проницаемость.. / $\epsilon=80$

2. Вода – реагент в биохимических реакциях:

- кислотно-основных (автопротолиз воды)
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- Окислено - восстановительных (окисление воды при фотосинтезе:
• $6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$)
- гидратации (белков и нуклеиновых кислот)
- гидролизе (гидролиз АТФ)

3. Вода- продукт биохимических реакций

- 57 ккал/моль
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + Q$

Вывод:

- H_2O – универсальный растворитель, наличие аномальных свойств ее играет важную физиологическую и биологическую роль.
- Биохимические процессы в организме протекают в водных растворах или при ее (воды) участии как реагента или продукта реакции.



- **«Вода! У тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя не опишешь, тобой наслаждаешься, не понимая, что ты такое. Ты не просто необходима для жизни, ты и есть жизнь.»**
- *Антуан де Сент-Экзюпери*

Свойства растворов

Зависящие от природы растворенных веществ



- электропроводность
- **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА**

Зависящие от числа частиц в растворе (коллигативные)



- повышение т. кип.
- понижение т. замерзания
- **ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ**



Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов

Коллигативными называются свойства разбавленных растворов, зависящие только от их концентрации, точнее от соотношения числа частиц растворителя и растворенного вещества, но не зависящие от природы растворов.

К коллигативным свойствам раствора относятся:

- ⇒ осмос и осмотическое давление;
- ⇒ понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;
- ⇒ повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;
- ⇒ понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Осмос. Осмотическое давление раствора

Закон Вант-Гоффа

• **Осмос** – процесс односторонней диффузии растворителя сквозь полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией.

Примерами полупроницаемых мембран могут быть перегородки животного или растительного происхождения.

- Движущей силой осмоса является стремление к выравниванию концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны.
- Процесс протекает самопроизвольно и сопровождается увеличением энтропии. Пределом его протекания является состояние равновесия.

• *Чем выше концентрация раствора, тем резче выражен осмос.*

Осмотическое

давление

Осмотическое давление раствора – избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя (для крови это вода) через мембрану с избирательной проницаемостью отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

!!!Осмотическое давление обозначают буквой π и выражают в кПа или в атм.

Изучая осмотические явления, **Вант-Гофф** установил их полную аналогию с законами поведения идеальных газов.



Закон Вант-Гоффа:

Осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объём раствора (формальная аналогия).

Осмотическое давление описывается уравнением Вант-Гоффа:

а) для неэлектролитов:

$$\pi_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$$

б) для электролитов:

$$\pi_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

-T – температура раствора 0°C (273 K);

-R – универсальная газовая постоянная, не зависящая от природы газа. В системе СИ $R=8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·K) или $R=8,314$ Дж/(моль·K)

-i – изотонический коэффициент

- C_M — молярная концентрация раствора, моль/л

Пример: 1 М раствор $C_6H_{12}O_6$. Определите $\pi_{\text{осм}}$.

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \cdot RT = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 273}{1} = 22,4 \text{ атм. или } \pi_{\text{осм}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-в}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot RT.$$

Примечание: Чем $\uparrow M_{\text{в-ва}}$, тем $\downarrow \pi_{\text{осм}}$. (например, белки).

Поправочный (изотонический) коэффициент (i)

Изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа) – эмпирический коэффициент, показывающий степень отклонения измеренных величин, характеризующих коллигативные свойства растворов, от рассчитанных.

- **Изотонический коэффициент** показывает, во сколько раз возрастает концентрация ионов за счет диссоциации электролита.

⇒ осмос и осмотическое давление;

⇒ **понижение давления** насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

⇒ **повышение температуры** кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;

⇒ **понижение температуры** замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

⇒ осмос и осмотическое давление;
⇒ **понижение давления** насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;
⇒ **повышение температуры** кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;
⇒ **понижение температуры** замерзания раствора по сравнению с температурой



Изотонический коэффициент (i) зависит:

от природы электролита ← | → степени диссоциации его молекул.

Причем:

$i > 1$ – для электролитов

$i = 1$ – для неэлектролитов

$i < 1$ – для веществ, склонных к ассоциации

Ассоциация молекул вещества – причина понижения значений коллигативных свойств по сравнению с вычисленными значениями (например, As_2S_3).

!!!! Значение его увеличивается по мере разбавления электролита, приближаясь к определенному пределу для каждого отдельного электролита.



- ⇒ осмос и осмотическое давление;
- ⇒ понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;
- ⇒ повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;
- ⇒ понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.


$$i = 1 + (K - 1) \cdot \alpha \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{i - 1}{K - 1}$$

где K – число ионов, на которые при диссоциации распадается электролит.

- Если при диссоциации молекулы образуется два иона: , то $K=2$ и формула примет простой вид:

$$i = 1 + \alpha \quad \text{или} \quad \alpha = i - 1$$

Пример: NaCl , $K = 2$; CaCl_2 , $K = 3$;
 Na_3PO_4 , $K = 4$.



Примечание

•!!!! При вычислении степени диссоциации сильных электролитов **говорят не об истинной, а о «кажущейся» степени диссоциации вещества в растворе**, т.к. **при опытном определении степень диссоциации сильных электролитов всегда оказывается меньше 100%**.

• Это объясняется проявлением электростатического притяжения между ионами, вследствие чего активность их уменьшается и создается видимость неполной диссоциации.

⇒ осмос и осмотическое давление;

⇒ понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

⇒ повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;

⇒ понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Решение

• В растворе сильного электролита изотонический коэффициент рассчитывается по формуле:

$$i = 1 + \nu(K - 1).$$

• Степень диссоциации выражается в долях единицы и равна 0,8. Для расчета K , т.е. числа ионов, на которые диссоциирует электролит, необходимо написать уравнение диссоциации:



• Таким образом:

$$K = 4,$$

$$i = 1 + 0,8 \cdot (4 - 1) = 3,4.$$

Степень диссоциации зависит от:

- природы электролита;
- природы растворителя;

- температуры раствора;
- степени его разбавления.

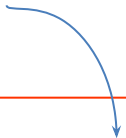
Осмотическое давление крови

- **Осмотическое давление** крови человека довольно постоянно и при температуре 310 К (37°C) составляет 740-780 кПа (7,4-7,8 атм.).
- Осмотическое давление крови зависит в основном от растворенных в ней низкомолекулярных соединений (глюкозы, мочевины – неэлектролиты), главным образом солей электролиты $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$

• Около 60% этого давления создается NaCl.

Работа по переносу вещества против градиента концентрации называется **осмотической**.

• Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т.д.



Суточный баланс воды в организме взрослого человека

Потребление и образование , мл/в сут.	Выделение , мл/в сут.
с твердой пищей (1000)	с мочой (1400)
питье и жидкая пища (1200)	с потом (600)
эндогенная вода «окисленная» (300)	с выдыхаемым воздухом (300)
	с фекальными массами (200)
Всего: 2500	Всего: 2500

Форменные элементы крови на $\pi_{осм}$ не влияют.

Онкотическое давление

- **Онкотическое давление** – это часть осмотического давления, создаваемое за счет содержания крупномолекулярных соединений (белков плазмы) в растворе, хотя и составляет в порядке 2,5-4,0 кПа, но играет исключительно важную роль в регуляции водного обмена.
- Чем больше его величина, тем больше воды удерживается в сосудистом русле и тем меньше ее переходит в ткани и наоборот.
- Онкотическое давление влияет на образование тканевой жидкости, лимфы, мочи и всасывание воды в кишечнике. *Поэтому кровезамещающие растворы должны содержать в своем составе **коллоидные вещества**, способные удерживать воду.*
- Для количественного изучения осмотического давления применяют специальные приборы – **осмометры**.

Гипо-, гипер- и изотонические растворы

$\pi_{\text{р-ра A}} = \pi_{\text{р-ра B}}$ *изотонические растворы*

$\pi_{\text{р-ра A}} > \pi_{\text{р-ра B}}$ *A – гипертонический; B – гипотонический*

⇒ осмос и осмотическое давление;

⇒ понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

⇒ повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;

⇒ понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

К таким растворам для человека относятся

растворы 0,85-0,9 % NaCl (0,15 М) и 5% (0,3 М) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

!!! Раствор Рингера—Локка имеет более «физиологический» состав, чем изотонический раствор NaCl.

Название раствора	Ингредиенты, г/л воды						
	NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	MgCl ₂	NaH ₂ PO ₄	глюкоза
Рингера-Локка	9,0	0,42	0,24	0,15	-	-	-
Тироде	8,0	0,2	0,2	1,0	0,1	0,05	1,0


⇒ осмос и осмотическое давление;

⇒ понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

⇒ повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;

⇒ понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Применение гипертонических растворов в медицине

- (а) 10 %-ный раствор NaCl используется для лечения гнойных ран;
 - (б) 25 %-ный раствор $MgSO_4$ применяется как гипотензивное средство;
 - (в) различные гипертонические растворы используются для лечения глаукомы.
 - Важной характеристикой растворов, применяемых для внутривенных инъекций, является их *осмолярность* и *осмоляльность*.
 - Они характеризуют содержание частиц, не способных диффундировать через клеточную мембрану.
- 

Осмолярная и осмоляльная концентрация

Осмолярная концентрация раствора характеризует содержание подвижных частиц в миллиосмолях в 1 л раствора /мОсм/л
а **осмоляльная концентрация** – в 1 кг растворителя /мОсм/кг.

Биологические среды (сыворотка крови и моча) – это относительно разбавленные системы, поэтому разница между осмолярностью и осмоляльностью незначительная, т. е. эти термины взаимозаменяемые.

Определяется криометрией

- Осмолярная концентрация связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент:

$$C_{осм} = i c(X)$$

$\pi_{осм}$ крови человека соответствует осмолярная концентрация частиц от 290 до 300 мОсм/л



$$\pi = c_{\text{осм}}RT \quad c_{\text{осм}} - \text{осмолярность}$$

0.15 М (0.9%) раствор NaCl;

0.3 М (4.5–5.0%) р-р глюкозы



изотонические

растворы

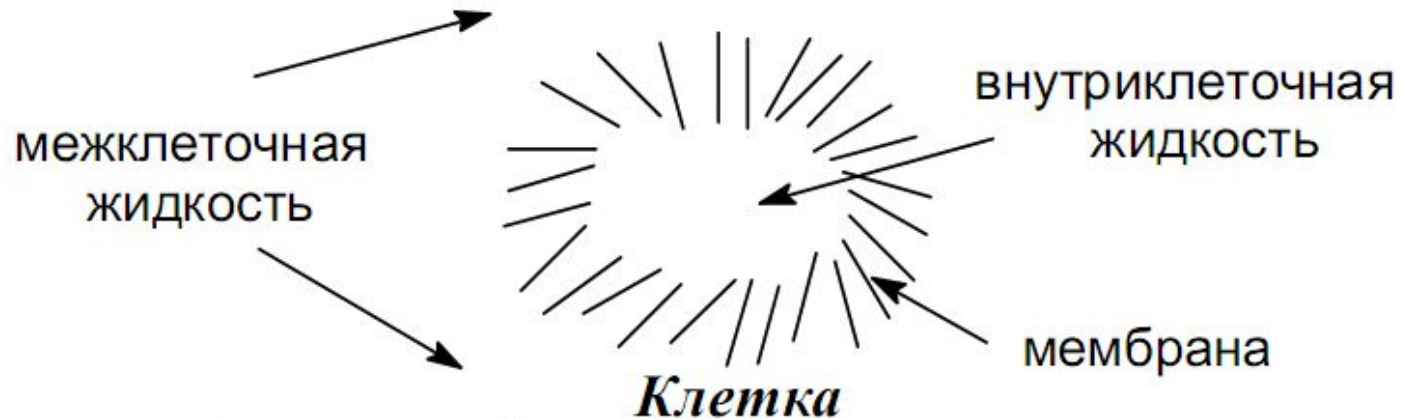
$$\pi_{\text{NaCl}} = icRT = 2 \cdot 0.15 \cdot 8.31 \cdot 310 \approx 750 \text{ кПа}$$

$$\pi_{\text{глюкозы}} = cRT = 0.3 \cdot 8.31 \cdot 310 \approx 750 \text{ кПа}$$

в нашем случае

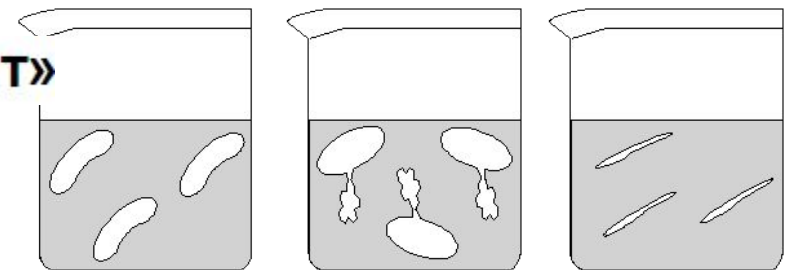
$$c_{\text{осм}}(\text{NaCl}) = c_{\text{осм}}(\text{глюкозы})$$

Биологическое значение осмотического давления



- **Тургор клетки** (упругость)
- **Плазмолиз** – сморщивание клеток (в гипертоническом растворе, конц. NaCl)
- **Лизис** – набухание и разрыв оболочек клеток (в гипотоническом растворе, дист. H₂O)
- **Гемолиз** – лизис в случае эритроцитов (7.5 → 4.0–3.0) (гемоглобин окрашивает воду в красный цвет)

Изоосмия, «осмотический конфликт»



а)

б)

в)

Изоосмия

Изоосмия - постоянство осмотического давления физиологических сред (фундаментальное физико-химическое требование гомеостаза).

Нарушение изоосмии оказывается губительным для организма гораздо раньше, чем наступает плазмолиз или лизис клеток.

Понижение осмотического давления (избыток воды, потеря солей) вызывает рвоту, судороги, затемнение сознания, вплоть до гибели организма.

Повышение же осмотического давления (потеря воды, избыток солей) вызывает их отеки, в первую очередь подкожной клетчатке.

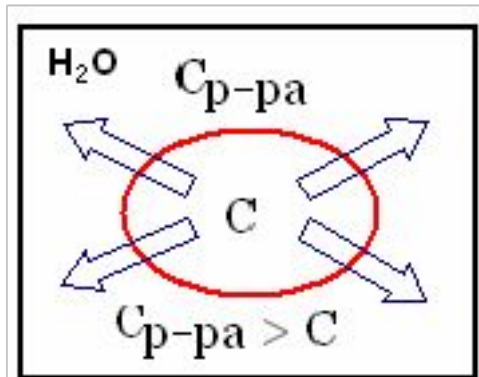
Плазмоли

- **Плазмолиз** – это сжатие и сморщивание оболочки клетки, так как в результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму

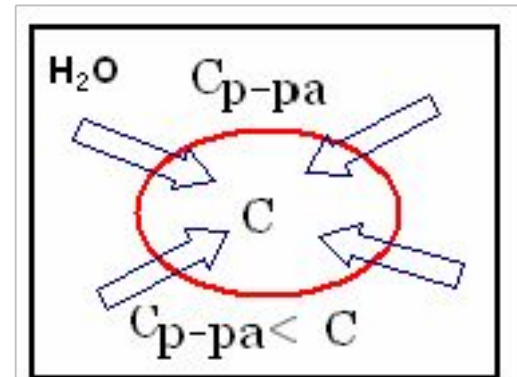
$$/ c_{нар} > c_{вн}, \pi_{нар} > \pi_{вн} /.$$

Например, если внутривенно ввести раствор, гипертонический по отношению к крови, то вследствие экзоосмоса эритроциты будут обезвоживаться и сморщиваться.

Наблюдение явлений плазмолиза и гемолиза эритроцитов (см. рисунки 3.1 и 3.2)



$\pi_{осм} p-ра > \pi_{осм} крови$,
гипертонический раствор.
Сморщивание клеток
(кренация)- плазмолиз.



$\pi_{осм} p-ра < \pi_{осм} крови$,
гипотонический раствор.
Разрыв протоплазмы,
лизис клеток – гемолиз.

Рис.3.1. Эритроциты в условиях нарушения изотоничности среды

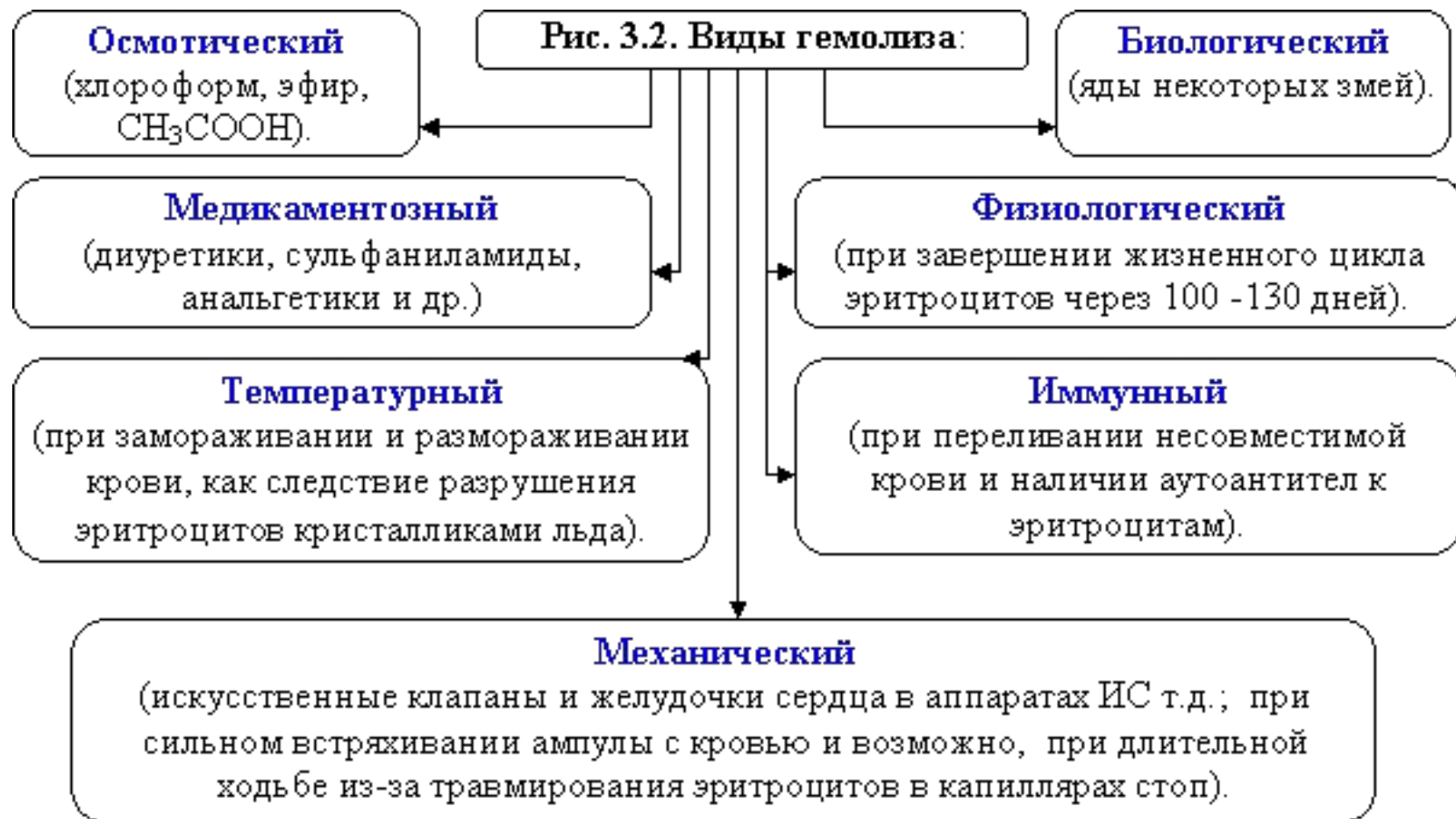
Гемолиз

Гемолиз – это разрыв оболочки эритроцитов и выход гемоглобина в плазму, т.к. в результате эндосмоса вода диффундирует в клетку.

$$/c_{нар} < c_{вн}, \pi_{нар} < \pi_{вн}/$$

- Например, если внутривенно ввести раствор, гипотонический по отношению к крови, то наблюдается "осмотический шок" и вследствие эндосмоса может произойти разрыв эритроцитарных оболочек и выход гемоглобина в плазму, благодаря чему кровь приобретает лаковый цвет.
- В результате концентрация гемоглобина в крови растёт, а общее количества циркулирующих эритроцитов при этом снижается (**гемолитическая анемия**).
- Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления до 360-400 кПа (3,5-3,9 атм. или 0,42—0,48%), а полный гемолиз при 260-300 кПа (2,5-3,0 атм. или 0,30—0,34%).

Рис. 3.2. Виды гемолиза:



Давление пара разбавленных растворов. Закон Рауля

- **2.1. Давление насыщенного пара растворителя**
- Давление пара над раствором нелетучего вещества в каком-либо растворителе **всегда ниже**, чем над чистым растворителем при одной и той же температуре.
- Согласно закону Рауля (I закон), **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:**

$$\frac{\Delta p}{p_o} = \frac{(p_o - p)}{p_o} = N(X)$$

\Rightarrow p_o - давление пара над чистым растворителем, Па; p - давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества, Па; $|p_o - p|$ - абсолютное понижение давления пара над раствором, Па. Величина $\frac{(p_o - p)}{p_o}$ - относительное понижение давления пара над раствором.

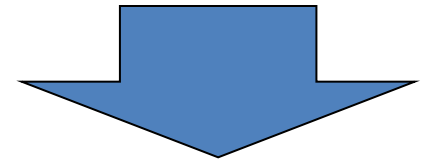
$N(X)$ - молярная доля растворенного вещества (X), которая определяется по формуле:

$$N(X) = \frac{n_{e-ва}}{n_{e-ва} + n_{p-ля}}$$

Величина $\frac{n_{e-ва}}{n_{e-ва} + n_{p-ля}}$ - молярная доля растворенного вещества.

Температура кипения и замерзания растворителя и раствора (II закон Рауля)

- Изучая кипение и замерзание растворов, Рауль (1882) установил, **что повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально моляльности растворов.**
- Эта закономерность называется вторым законом Рауля и его математическим выражением являются уравнения:



$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{э}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}}(\text{раствор}) - T^{\circ}_{\text{кип.}}(\text{растворитель})$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{к}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T^{\circ}_{\text{зам.}}(\text{растворитель}) - T_{\text{зам.}}(\text{раствор})$$

C_m - моляльность раствора;

$K_{\text{э}}$ - эбуллиоскопическая постоянная растворителя (от лат. «ebullire» — выкипать);

$K_{\text{к}}$ - криоскопическая постоянная растворителя (от греч. «криос» - холод);

T - температура кипения и замерзания раствора;

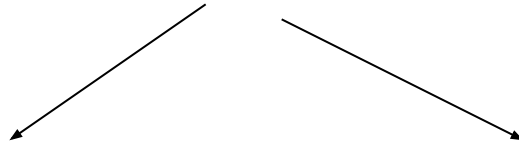
T° – температура кипения и замерзания чистого растворителя.

- Постоянные константы K_z и K_x не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель.

Эбуллиоскопическая константа – разница между температурой кипения раствора и температурой чистого растворителя.

Криоскопическая константа – разница между температурой замерзания раствора и температурой чистого растворителя.

На измерениях температур кипения и замерзания основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ:


$$M(X) = \frac{1000 \cdot K_{\text{э}} \cdot m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

$$M(X) = \frac{1000 \cdot K_{\text{к}} \cdot m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{зам}}}$$

Второй закон Рауля иногда называют следствием первого

- Ряд ученых подразделяют все закономерности, установленные Раулем на три закона:
- **тоноскопический** (понижение давления пара над раствором);
- **криоскопический** (понижение температуры замерзания раствора);
- **эбуллиоскопический** (повышение температуры кипения раствора).

Обобщенные формулы для разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов ИМЕЮТ ВИД:

Для растворов неэлектролитов

1. $\pi_{осм.} = C_M RT$
2. $\frac{\Delta p}{p_o} = \frac{n_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{р-ля}}$
3. $\Delta T_{зам..} = K_k \cdot C_m$
4. $\Delta T_{кип.} = K_{\varepsilon} \cdot C_m$

Для растворов электролитов

1. $\pi_{осм.} = iC_M RT$
2. $\frac{\Delta p}{p_o} = \frac{in_{в-ва}}{in_{в-ва} + n_{р-ля}}$
3. $\Delta T_{зам..} = iK_k \cdot C_m$
4. $\Delta T_{кип.} = iK_{\varepsilon} \cdot C_m$

Пример

Что произойдет с эритроцитами при 310 К в 2%-ном растворе глюкозы ($\rho = 1,006$ г/мл)?

Решение. Эритроциты в гипотонических растворах за счет эндоосмоса лопаются, происходит гемолиз, а в гипертонических растворах — сморщиваются (цитолиз).

Осмотическое давление 2%-ного раствора глюкозы определяется по закону Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = c(X)RT, \text{ где } c(X) = \frac{\omega\rho \cdot 10}{M(X)};$$

$$p_{\text{осм}} = \frac{\omega_{\text{гл}}\rho \cdot 10}{M_{\text{гл}}}RT = \frac{2 \cdot 1,006 \cdot 10}{180} \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \times \\ \times 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 310 \text{ К} = 287\,951 \text{ Па} = 287,951 \text{ кПа}.$$

Ответ: $p_{\text{осм}}$ 2%-ного раствора глюкозы значительно меньше осмотического давления крови, поэтому с эритроцитами в таком растворе произойдет гемолиз («осмотический» шок).

Пример

Определите степень электролитической диссоциации (α) дихлоруксусной кислоты в водном растворе, в котором

$$c(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0,01 \text{ моль/л,}$$

если при 300 К этот раствор создает осмотическое давление в 43 596,4 Па.

Решение. Так как CHCl_2COOH — электролит, используется уравнение Вант-Гоффа в виде

$$p_{\text{осм}} = ic(X)RT.$$

Из этого уравнения

$$i = \frac{p_{\text{осм}}}{c(X)RT};$$

$$i = \frac{43\,596,4 \text{ Па}}{0,01 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300 \text{ К}} = 1,75.$$

Степень диссоциации электролита определяется по формуле

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} = \frac{1,75-1}{2-1} = 0,75.$$

Ответ: $\alpha = 0,75$.

Задача №2. Определить концентрацию раствора глюкозы, если раствор этого вещества при 18°C изотоничен с раствором, содержащим 0,5 моль/л хлорида кальция. Кажущаяся степень диссоциации CaCl_2 в растворе при указанной температуре составляет 65,4%.

Решение.

1. Согласно (1) и (2) $\pi_{\text{глюк}} = \tilde{n}_{\text{глюк}} \cdot RT$, а $\pi_{\text{CaCl}_2} = ic_{\text{CaCl}_2} \cdot RT$.

2. Так как оба раствора изотоничны, то $\pi_{\text{глюк}} = \pi_{\text{CaCl}_2}$.

3. При диссоциации молекулы соли CaCl_2 образуется 3 иона ($K=3$), $\alpha = 0,654$.

4. Согласно формуле (3): $i = 1 + (\hat{E} - 1) \cdot \alpha = 1 + (3 - 1) \cdot 0,654 = 2,308$. Следовательно, $\tilde{n}_{\text{глюк}} = 2,308 \cdot 0,5 = 1,154$ моль/л.

Ответ. $\tilde{n}_{\text{глюк}} = 1,154$ моль/л.

Пример

Вычислите температуру кипения и замерзания водного раствора фруктозы ($\omega_{\text{фр}} = 5\%$).

Решение. По второму закону Рауля

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}}(\text{H}_2\text{O})c_m(X); \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})c_m(X);$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$ — повышение температуры кипения раствора; $\Delta t_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания раствора; $K_{\text{эб}}(\text{H}_2\text{O})$ — эбулиоскопическая константа для воды (справочная величина, равна 0,52 град · кг/моль); $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})$ — криоскопическая константа для воды (справочная величина, равна 1,86 град · кг/моль); $c_m(X)$ — моляльная концентрация вещества X.

$$c_m(X) = \frac{\omega(X) \cdot 1000}{(100 - \omega(X))M(X)};$$

$$c_m(\text{фруктозы}) = \frac{5 \cdot 1000}{(100 - 5) \cdot 180} = 0,29 \text{ моль/кг};$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \text{ град} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,29 \text{ моль/кг} = 0,15 \text{ град};$$

$$t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C} + 0,15^\circ\text{C} = 100,15^\circ\text{C};$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,29 \text{ моль/кг} = 0,54 \text{ град};$$

$$t_{\text{зам}} = 0^\circ\text{C} - 0,54^\circ\text{C} = -0,54^\circ\text{C}.$$

Ответ: 5%-ный раствор фруктозы закипит при 100,15 °С, а замерзнет при -0,54 °С.

Пример

Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если его массовая доля в водном растворе 1,96%, и раствор замерзает при $-0,248^\circ\text{C}$.

Решение. По второму закону Рауля

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c_m \quad (K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ град}/(\text{кг} \cdot \text{моль})).$$

Моляльная концентрация неэлектролита равна

$$c_m = \frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_{\text{кр}}} = \frac{0,248}{1,86} = 0,133 \text{ моль/кг}.$$

По условию задачи в 100 г раствора содержится 1,96 г неэлектролита и 98,04 г воды, следовательно,

$$c_m = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) m(\text{р-ля})} \Rightarrow M(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{c_m m(\text{р-ля})} = \frac{1,96}{0,133 \cdot 0,098} = 150,4 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $c_m = 150,4 \text{ г/моль}$.

Пример

Вычислите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 6,4 г нафталина ($C_{10}H_8$) в 90 г бензола (C_6H_6) при $20^\circ C$. Давление насыщенного пара над бензолом при данной температуре 9953,82 Па.

Решение. По первому закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = N(X),$$

где p° — давление насыщенного пара над растворителем; p — давление насыщенного пара над раствором; $N(X)$ — молярная

доля вещества (X), которая определяется по формулам:

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(p\text{-ля})}; N(C_{10}H_8) = \frac{n(C_{10}H_8)}{n(C_{10}H_8) + n(C_6H_6)};$$

$$n(C_{10}H_8) = \frac{m}{M} = \frac{6,4 \text{ г}}{128 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль};$$

$$n(C_6H_6) = \frac{90}{78} = 1,15 \text{ моль};$$

$$N(C_{10}H_8) = \frac{0,05}{0,05 + 1,15} = 0,042;$$

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = 0,042; \frac{9953,82 - p}{9953,82} = 0,024; p = 9521 \text{ Па} < p^\circ.$$

Давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

Ответ: $p = 9521 \text{ Па}$.